



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 197 10 108 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁶:
A 62 D 1/00
C 08 F 4/04
C 08 F 4/34
C 08 F 222/18
B 01 F 17/52
C 09 K 21/14

②1 Aktenzeichen: 197 10 108.9
②2 Anmeldetag: 12. 3. 97
④3 Offenlegungstag: 30. 10. 97

DE 197 10 108 A 1

③0 Unionspriorität:

96 03532 21.03.96 FR

⑦1 Anmelder:

Elf Atochem S.A., Puteaux, Hauts-de-Seine, FR

⑦4 Vertreter:

Eggert, H., Dipl.-Chem. Dr., Pat.-Anw., 50935 Köln

⑦2 Erfinder:

Garcia, Gilbert, Eaubonne, FR; Collette, Christian,
Paris, FR; Lebreton, Pierre, Montpellier, FR;
Boutevin, Bernard, Montpellier Cedex, FR

⑤4 Brandbekämpfende Mehrzweckemulgatoren mit einem Polysaccharid und einem Dreiblockfluorpolymer

⑤7 Um einen synthetischen oder proteinhaltigen Emulgator, der in bezug auf das Löschen von Bränden polarer Flüssigkeiten unwirksam ist, vielseitig verwendbar, d. h. sowohl für das Löschen von Kohlenwasserstoffbränden als auch für das Löschen von Bränden polarer Flüssigkeiten verwendbar zu machen, setzt man ihm ein Polysaccharid und ein Dreiblockfluorpolymer zu, das aus einem linearen zentralen Teil mit 5 bis 1000 Einheiten mindestens eines polymerisierten hydrophilen Monomers und zwei identischen Enden besteht, die hydrophob und oleophob sind und jeweils einen endständigen Perfluoralkylrest umfassen.

DE 197 10 108 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft die Löschung von Bränden und insbesondere brandbekämpfende Mehrzweckemulgatoren bzw. vielseitig verwendbare Brandbekämpfungsemulgatoren, d. h. solche Emulgatoren, die gleichzeitig gegen Brände von Kohlenwasserstoffen sowie gegen Brände von polaren Flüssigkeiten eingesetzt werden können.

Brandbekämpfungsemulgatoren bestehen aus einem wirksamen Mittel zur Bekämpfung von Bränden brennbarer Flüssigkeiten. Zu ihrer Verwendung werden sie mit Wasser verdünnt (städtisches Wasser bzw. Leitungswasser oder Meereswasser), im allgemeinen auf eine Volumenkonzentration von 3% (d. h. 3 Volumenteile des Emulgators auf 97 Volumenteile Wasser) oder auf eine Volumenkonzentration von 6% (d. h. 6 Volumenteile des Emulgators auf 94 Volumenteile Wasser). Da die Menge an aktiven Materialien, die erforderlich ist, um den geforderten Minimalanforderungen in bezug auf die Brandlöschung zu genügen, in beiden Verdünnungsfällen identisch ist, sind die zu 3% verdünnbaren Emulgatoren folglich doppelt so konzentriert wie die auf 6% verdünnbaren Emulgatoren; somit ermöglichen sie dem Anwender, geringere Mengen des Emulgators zu lagern, Platz zu gewinnen und die Lagerungskosten zu verringern.

Nach der Verdünnung des Emulgators mit Wasser produziert die resultierende Mischung einen wäßrigen Schaum, indem sie Luft aufnimmt und mittels eines Strahlrohres zur Brandbekämpfung mechanische Energie zugeführt wird. Dieser Schaum wird über den Brandherd der brennbaren Flüssigkeiten ausgebreitet und wirkt dort durch Ersticken des Brandes und Abkühlung bis hin zur völligen Auslöschung.

Zur Löschung von Kohlenwasserstoffbränden wurden synthetische filmbildende AFFF-Emulgatoren (Aqueous Film Forming Foam) entwickelt; es handelt sich hierbei um wäßrige Lösungen, die als Hauptbestandteile eine Mischung aus fluorierten oberflächenaktiven Stoffen (Fluortensiden), Kohlenwasserstoffensiden und den Schaum stabilisierenden Lösemitteln enthalten, die im allgemeinen zur Familie der Glykole oder Glykoether gehören. Beispiele für AFFF-Emulgatoren sind beispielsweise in der US-A-3 562 156, US-A-3 772 195, FR-A-2 347 426 und US-A-5 085 786 beschrieben.

Fluorproteinemulgatoren stellen die andere große Klasse von Emulgatoren dar. In diesem Fall besteht der Grundstoff für den Schaum aus einem Hydrolysat tierischer Proteine, zu dem fluorierte oberflächenaktive Substanzen (Fluortenside) und den Schaum stabilisierende Lösemittel hinzugegeben werden. Solche Emulgatoren sind beispielsweise in der GB-PS 1 280 508 und in der GB-PS 1 368 463 beschrieben.

Die zuvor beschriebenen Emulgatoren können als solche nicht zur Löschung von Bränden polarer Flüssigkeiten verwendet werden. Denn der ausgehend von solchen Emulgatoren erzeugte Schaum wird nämlich durch den Dehydratisierungs- und Solubilisierungseffekt der polaren Flüssigkeiten zerstört und kann folglich nicht eingesetzt werden, um diese Art von Bränden zu bekämpfen. Die am häufigsten angewandte Methode zur Bekämpfung von Bränden polarer Flüssigkeiten besteht darin, daß man zu dem einen oder anderen der zwei zuvor beschriebenen Emulgatoren-Typen ein hydrophiles Polymer mit hohem Molekulargewicht zusetzt; im allgemeinen verwendet man ein Polysaccharid mit thioxotropem und alkoholphobem Charakter, insbesondere Xanthangummi. Man erhält somit einen vielseitig verwendbaren Emulgator bzw. einen Mehrzweckemulgator, d. h. einen Emulgator, den man gleichzeitig sowohl bei Bränden von Kohlenwasserstoffen als auch bei Bränden von polaren Flüssigkeiten einsetzen kann. Beim Löschen von Bränden polarer Flüssigkeiten fällt das in dem Schaum enthaltene Polysaccharid beim Kontakt mit der polaren Flüssigkeit aus und bildet eine gelatineartige Schutzschicht aus, die den Schaum gegen den zerstörerischen Angriff der polaren Flüssigkeit schützt. Der Schaum kann sich dann auf der gelatinösen Deckschicht ausbreiten und das Feuer auslöschen. Solche Mehrzweckemulgatoren sind in der US-A-4 464 267, US-A-4 149 599, FR-A-2 206 958 und WO-A-92/15371 beschrieben.

Das Löschen von Bränden polarer Flüssigkeiten mit Hilfe eines Mehrzweckemulgators bzw. vielseitig verwendbaren Emulgators ist um so wirksamer, je beträchtlicher die Menge an Polysaccharid in dem Emulgator ist. Aber im Gegenzug erhöhen die Polysaccharide, weil sie in wäßriger Lösung viskosifizierende, das Medium verdickende Makromoleküle sind, beträchtlich die Endviskosität des Emulgators, was Probleme in bezug auf die Pumpbarkeit in den Spritzsystemen mit sich bringt. Unter diesen Bedingungen enthält die Mehrzahl der Mehrzweckemulgatoren die erforderliche Menge an Polysaccharid, um in bezug auf die Brände von polaren Lösemitteln nur auf 6% verdünnt werden zu können. Die Löschwirksamkeit dieser Mehrzweckemulgatoren selbst in bezug auf Kohlenwasserstoffbrände hängt von den weiteren Bestandteilen außer dem Polysaccharid ab, und folglich bestehen in bezug auf Kohlenwasserstoffbrände verschiedene Verdünnungsmöglichkeiten, nämlich Verdünnung auf 3% einerseits und Verdünnung auf 6% andererseits. Man erhält somit Mehrzweckemulgatoren vom 6 x 6-Typ (Emulgatoren, die für das Löschen von Kohlenwasserstoffbränden auf 6% und zur Löschung von Bränden polarer Flüssigkeiten auf 6% verdünnt werden) und vom 3 x 6-Typ (Emulgatoren, die für die Löschung von Kohlenwasserstoffbränden auf 3% und für die Löschung von Bränden polarer Flüssigkeiten auf 6% verdünnt werden).

In jüngster Zeit sind Mehrzweckemulgatoren vom 3 x 3-Typ (Emulgatoren, die sowohl bei Kohlenwasserstoffbränden als auch bei Bränden von polaren Flüssigkeiten auf 3% verdünnt werden) bekannt geworden. Der Vorteil dieser 3 x 3-Emulgatoren im Vergleich zu 6 x 6-Emulgatoren besteht darin, daß man bei gleicher Wirksamkeit hiervon nur eine zweifach geringere Menge lagern muß. In bezug auf 3 x 6-Emulgatoren weisen die 3 x 3-Emulgatoren den Vorteil auf, daß sie unabhängig vom Brandtyp gemäß ein und demselben Mischungs-system verwendet werden können, was das Risiko eines Dosierungs- bzw. Mischungsirrtums ausschließt.

Die Verbesserung der Löscheffizienz in bezug auf Brände polarer Flüssigkeiten und gleichermaßen die Bereitstellung von 3 x 3-Emulgatoren kann auf zwei Arten erfolgen.

Zunächst besteht die Möglichkeit, die Viskosität des Polysaccharids zu verringern. Die EP-A-595 772 beschreibt die gemeinsame Verwendung eines Polysaccharids und eines anionischen hydrophilen Polymers, was die Herstellung von Lösungen mit geringer Viskosität ermöglicht, wobei diese Lösungen für die Herstellung von

3 x 3-Mehrzweckemulgatoren verwendet werden.

Die EP-A-609 827 beschreibt die gemeinsame Verwendung eines Polysaccharids und eines Alginats und gibt an, daß man die Viskosität eines 3 x 3-Mehrzweckemulgators verringern kann, indem man die relativen Mengen an Polysaccharid und Alginat kontrolliert bzw. steuert; die Viskosität kann gleichermaßen verringert werden, indem man das Verhältnis der Konzentration der Aryl- oder Alkylarylsulfonsäuresalze zur Konzentration der anderen Kohlenwasserstoffenside kontrolliert.

In der Patentschrift ES-PS 2 040 176 liegt das Polysaccharid in dispergierter Form vor, was mit Hilfe von hydrophobem kolloidalen Siliciumdioxid geschieht, und die Menge an Wasser in dem Emulgator ist derart vermindert, daß das Polysaccharid, das in Wasser nicht löslich ist, nicht die Endviskosität des Emulgators erhöht.

Eine weitere Methode, um die Viskosität zu verringern, besteht darin, daß man den Gehalt an Polysaccharid in dem Emulgator verringert. Um jedoch dieselben Löscheigenschaften des Endemulgators zu bewahren, ist es erforderlich, die Wirksamkeit des Polysaccharids zu erhöhen. Die FR-A-2 636 334 und die FR-A-2 637 506 beschreiben die chemische Modifizierung von Polysacchariden mittels Pfropfung mit Perfluoralkylgruppen auf die hydrophilen Seitenketten des Polysaccharids. Die Gegenwart von Perfluoralkylresten erhöht den alkoholphoben (alkoholabweisenden) Charakter des Polysaccharids und verbessert seine Wirksamkeit im Hinblick auf die Bildung eines unlöslichen Gels auf der Oberfläche des polaren Lösemittels; dies ermöglicht eine Verringerung des Gehalts an Polysaccharid und folglich eine Verringerung der Endviskosität des Emulgators. Jedoch erfordert diese chemische Pfropfungsreaktion ein Erhitzen auf 50 bis 70°C für 2 Stunden.

Die EP-A-524 138 betrifft Mehrzweckemulgatoren mit einem Polysaccharid zusammen mit einem fluorierten Co-Telomeren. Das fluorierte Co-Telomere wird mittels radikalischer Telomerisation eines fluorierten Telogens in einer Mischung nichtfluorierter Acryl- oder Methacrylmonomere erhalten, wobei die Telomerisation mittels eines Kohlenwasserstoffazostarters initiiert wird. Eines der Monomere ist ein nichtionisches hydrophiles Monomer, und das andere der beiden Monomeren ist ein anionisches hydrophiles Monomer. Die gemeinsame Verwendung eines solchen fluorierten Co-Telomers mit dem Polysaccharid verstärkt seine Wirksamkeit und ermöglicht den Zusatz geringerer Mengen; folglich erhält man Mehrzweckemulgatoren, die weniger viskos sind.

Die vorliegende Erfindung läßt sich in diese Kategorie einordnen, d. h. sie verwendet ein Polysaccharid gemeinsam mit einem fluorierten Produkt mit dem Ziel, die Löschwirksamkeit in bezug auf Brände von polaren Lösemitteln zu erhöhen und folglich, wie zuvor beschrieben, 3 x 3-Mehrzweckemulgatoren herzustellen, die sowohl für das Löschen von Kohlenwasserstoffbränden als auch für das Löschen von Bränden polarer Flüssigkeiten auf 3% verdünnt werden können.

Man hat nun herausgefunden, daß, wenn man zu den Brandbekämpfungsemulgatoren ein Polysaccharid und ein Dreiblockfluorpolymer hinzugibt, das einen polymerisierten, hydrophilen zentralen Teil und zwei identische, hydrophobe und oleophobe polyfluorierte Enden umfaßt, der alkoholphobe Charakter dieser Brandbekämpfungsemulgatoren erhöht wird und ihre Wirksamkeit bei der Bekämpfung von Bränden polarer Flüssigkeiten zunimmt; somit lassen sich also Mehrzweckemulgatoren bzw. vielseitig verwendbare Emulgatoren herstellen, d. h. Emulgatoren, die sowohl bei der Bekämpfung von Kohlenwasserstoffbränden als auch bei der Bekämpfung von Bränden polarer Flüssigkeiten eingesetzt werden können. Die Löschwirksamkeit in bezug auf Brände polarer Flüssigkeiten eines erfindungsgemäßen Emulgators, der ein Polysaccharid und ein fluoriertes Dreiblockpolymer enthält, übertrifft die Wirksamkeit eines Emulgators, der nur ein thixotropes Polymer vom Polysaccharid-Typ enthält. Dank des erfindungsgemäßen fluorierten Dreiblockpolymers ist es nun möglich, in bezug auf Brände von polaren Flüssigkeiten wirksamere Mehrzweckemulgatoren mit demselben Gehalt an Polysaccharid wie bei herkömmlichen Mehrzweckemulgatoren herzustellen oder aber auch Emulgatoren mit einer den herkömmlichen Mehrzweckemulgatoren gleichwertigen Wirksamkeit, die jedoch eine geringere Menge des Polysaccharids enthalten, herzustellen, was zu weniger viskosen Emulgatoren führt, die in den Spritz- und Verdünnungssystemen leichter zu pumpen sind, vor allem bei niedriger Temperatur.

Die vorliegende Erfindung betrifft somit brandbekämpfende Mehrzweckemulgatoren auf synthetischer Basis oder Basis von Proteinen, die ein Polysaccharid enthalten und dadurch gekennzeichnet sind, das sie außerdem ein hydrophiles Dreiblockfluorpolymer enthalten, das aus einem linearen zentralen Teil mit 5 bis 1000 Einheiten mindestens eines polymerisierten hydrophilen Monomers und zwei hydrophoben und oleophoben, identischen Enden besteht, die jeweils einen endständigen Perfluoralkylrest umfassen.

Die im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendbaren Dreiblockfluorpolymere umfassen einen polymerisierten hydrophilen zentralen Teil und zwei hydrophobe und oleophobe, identische polyfluorierte Enden. Sie werden hergestellt, indem man mindestens ein hydrophiles Monomer radikalisch polymerisiert, wobei die Polymerisationsreaktion durch einen Starter initiiert wird, der an seinen Enden zwei Perfluoralkylgruppen enthält.

Das Polymerisationsverfahren umfaßt einen Startersschritt, im Verlaufe dessen die Zersetzung bzw. der Abbau des Starters zwei primäre Radikale mit jeweils einer endständigen Perfluoralkylgruppe erzeugt; diese Radikale reagieren dann im Propagationsschritt (Kettenfortpflanzungsschritt) mit dem oder den hydrophilen Monomeren, so daß radikalische Oligomere oder Makroradikale mit einem Perfluoralkylende gebildet werden. Der Kettenabbruchschritt (Termination) kann auf die folgende Weise erfolgen: entweder durch Dismutation (Disproportionierung) zwischen zwei Radikalen, was zu zwei Zweiblockpolymeren mit jeweils einem polymerisierten Teil und nur einer Perfluoralkylgruppe führt, oder durch Rekombination zweier Makromoleküle, was zu einem einzigen Dreiblockpolymer mit einem polymerisierten, hydrophilen zentralen Teil und zwei identischen polyfluorierten Enden führt, oder aber auch durch Rekombination eines wachsenden Makroradikals mit einem aus der Zersetzung des Starters stammenden primären Radikal, was gleichermaßen zu einem Dreiblockpolymer führt.

Um die erfindungsgemäßen Dreiblockfluorpolymere zu erhalten, verwendet man vorzugsweise eine größere Menge des Starters von mehr als 1 Mol-%, bezogen auf das oder die Monomere, und/oder wählt hydrophile

Monomere aus, die in dem Polymerisationsverfahren hauptsächlich zu einem Kettenabbruch mittels Rekombination führen. Acrylamid und seine Derivate sowie Acrylsäure und ihre Salze und Ester können im Rahmen der vorliegenden Erfindung allein verwendet werden. Im Fall, daß ein Monomer, wie z. B. Methacrylsäure, in beträchtlichem Umfang dismutiert (disproportioniert), führt man die Polymerisation dieses Monomers vorzugsweise mit einem Comonomer durch, das rekombiniert, wie z. B. Acrylsäure. In diesem Fall begünstigt der gekreuzte Kettenabbruch die Rekombination und überdeckt die Dismutation vollständig.

Als Beispiele für hydrophile Monomere, die verwendet werden können, kann man nennen:

- Acrylsäure und ihre Alkalimetall- oder quaternären Ammoniumsalze;
- Acrylate von Aminoalkoholen, wie z. B. 2-Dimethylaminoethanol; 2-Diethylaminoethanol und 2-Morpholinoethanol;
- Acrylamid und seine Derivate, wie z. B. 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, N-Methylacrylamid, N-Ethylacrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N,N-Diethylacrylamid, N-Methyl-N-ethylacrylamid, N-Hydroxymethylacrylamid, N-(3-Hydroxy-propyl)-acrylamid und N-(2-Hydroxyethyl)-acrylamid;
- N-Vinyl-2-pyrrolidon und seine Derivate, wie z. B. N-Vinyl-3-methyl-2-pyrrolidon, N-Vinyl-4-methyl-2-pyrrolidon und N-Vinyl-5-methyl-2-pyrrolidon;
- Vinylacetat, wobei sich der Polymerisation eine Hydrolyse anschließt, die das resultierende hydrophobe Polyvinylacetat in hydrophilen Polyvinylalkohol umwandelt.

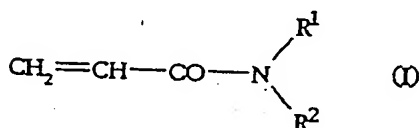
Einige der zuvor genannten Monomere, insbesondere die Acrylate von Aminoalkoholen, können vor oder nach der Polymerisation mit Hilfe einer Säure, wie z. B. Salzsäure, Methansulfonsäure oder Essigsäure, kationisiert bzw. in die kationische Form überführt werden, um ihren hydrophilen Charakter zu verstärken.

Man kann gleichermaßen ein hydrophiles Monomer allein oder aber auch eine Mischung verschiedener hydrophiler Monomere verwenden.

Methacrylmonomere, wie z. B. Methacrylsäure sowie ihre Salze und Ester, führen in beträchtlichem Maße zu Kettenabbruch mittels Dismutation (Disproportionierung). Wenn man ein solches Monomer verwenden will, setzt man es vorzugsweise in Mischung mit einem Monomer ein, das zum Kettenabbruch durch Rekombination führt, wie die zuvor genannten Monomere.

Unter den zuvor genannten hydrophilen Monomeren wählt man vorzugsweise aus:

a) Acrylamid und seine Derivate der allgemeinen Formel (I):



in der:

R¹ und R², identisch oder verschieden, jeweils ein Wasserstoffatom oder einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen darstellen;

b) Acrylsäure und ihre Alkalimetall- oder quaternären Ammoniumsalze;

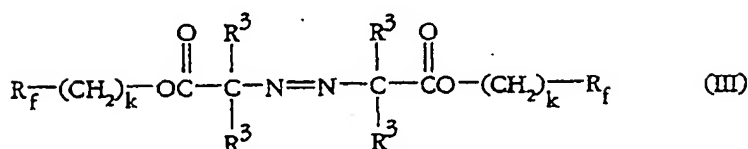
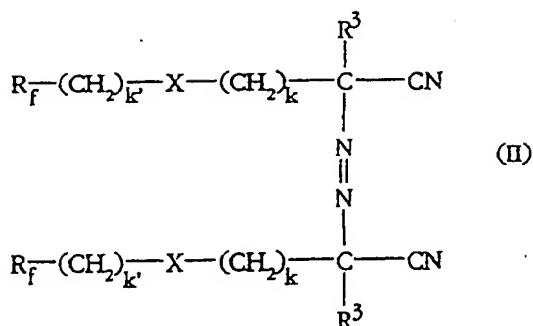
c) Vinylacetat, wobei der hydrophobe polymerisierte Polyvinylacetatteil anschließend zu einem hydrophilen Polyvinylalkohol hydrolysiert wird.

Insbesondere werden Acrylamid und/oder Acrylsäure und ihre Salze verwendet.

Die Länge der hydrophilen Kette des Polymers, d. h. die Zahl der Einheiten des oder der hydrophilen Monomere, muß zwischen 5 und 1000, vorzugsweise zwischen 10 und 500, insbesondere zwischen 20 und 150, betragen.

Der fluorierte Starter ist vorzugsweise ausgewählt aus Perfluoralkylazoverbindungen und Perfluoralkylperestern.

Die einsetzbaren Perfluoralkylazostarter können ausgewählt sein aus Derivaten der zwei folgenden allgemeinen Formeln (II) und (III):



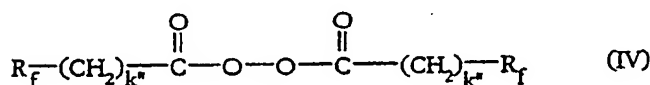
in denen:

- R_f ein linearer oder verzweigter Perfluoralkylrest mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit mindestens 6 Kohlenstoffatomen, ist;
- R^3 eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen darstellt;
- X eine direkte Bindung ist oder eine Gruppe $-\text{O}-\text{CO}-$, $-\text{CO}-\text{O}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})-$ oder $-\text{O}-\text{CO}-\text{NH}-$ darstellt;
- k eine ganze Zahl von 1 bis 10, vorzugsweise von 2 bis 6, ist; und
- k' eine ganze Zahl von 0 bis 10, vorzugsweise von 2 bis 6, ist, wobei k' nur gleich Null sein kann, wenn X eine Gruppe $-\text{CO}-\text{O}-$ oder $-\text{CO}-$ bezeichnet.

Die Herstellung von Perfluoralkylazostartern ist in den folgenden Publikationen beschrieben:

- O. Loubet, Dissertation, Universität von Montpellier II, Juli 1991;
- J. M. Bessiere, B. Boutevin, O. Loubet, Polymer Bulletin, 30, 545—549 (1993);
- J. M. Bessiere, B. Boutevin, O. Loubet, Polymer Bulletin, 31 (6), 673—677 (1993);
- J. M. Bessiere, B. Boutevin, O. Loubet, European Polymerjournal, 31 (6), 573—580 (1995).

Die verwendbaren Perfluoralkylperesterstarter können ausgewählt sein aus Derivaten der folgenden allgemeinen Formel (IV):



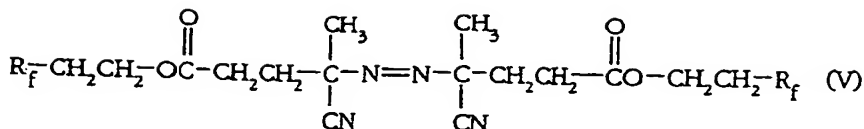
in der:

- R_f dieselbe Bedeutung wie in den Formeln (II) und (III) besitzt; und
- k'' eine Zahl von 0 bis 10, vorzugsweise von 0 bis 6, ist.

Die Herstellung und Verwendung von Perfluoralkylperesterstartern ist beschrieben in der EP-A-405 396, in der JP-A-5 097 797, in der JP-A-5 170 731 sowie in den folgenden Publikationen:

- H. Sawada — Review on Heteroatom Chemistry, 8, 205—231 (1993);
- H. Sawada — Journal of Fluorine Chemistry, 61, 253—272 (1993);
- H. Sawada, Y. Minoshima, T. Hiromitsu — Journal of Fluorine Chemistry, 65 (1—2), 169—173 (1993);
- H. Sawada, K. I. Tamba, M. Oue — Polymers, Bd. 35 (18), 4028—4030 (1994).

Unter den verwendbaren Startern wählt man insbesondere Perfluoralkylazostarter der folgenden allgemeinen Formel (V) aus:



in der R_f ein linearer oder verzweigter Perfluoralkylrest mit mindestens 6 Kohlenstoffatomen darstellt.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Dreiblockfluorpolymere verwendet man vorzugsweise eine Menge des Perfluoralkylstarters zwischen 0,5 und 10 Mol-% in bezug auf das oder die hydrophilen Monomeren, vorzugsweise zwischen 2 und 8 Mol-%. Die radikalische Polymerisation wird in an sich bekannter Weise in einem Lösemittel durchgeführt, das gleichzeitig das (oder die) Monomere(n) und den fluorierten Starter solubilisieren bzw. lösen kann. Vorzugsweise verwendet man ein Lösemittel mit einer kurzen Kohlenwasserstoffkette, wie z. B. Acetonitril, Methanol, Ethanol oder Isopropanol. Die Polymerisationsreaktion kann als Batch-Polymerisation (Chargenpolymerisation) oder als Gießpolymerisation durchgeführt werden. In Abhängigkeit vom Typ des verwendeten Starters und vom Siedepunkt des Lösemittels beträgt die Polymerisationstemperatur 50 bis 100°C, vorzugsweise 70 bis 90°C. Das erhaltene Polymer kann in dem Reaktionslösemittel löslich oder unlöslich sein. Für den Fall, daß das Polymer in dem Reaktionsmilieu unlöslich ist, läuft die Reaktion in einem Fällungsmittel ab; dieses letztgenannte Herstellungsverfahren, das zu einer verbesserten Homogenität der Kettenlänge des Endproduktes führt, wird bevorzugt.

Die Polysaccharide, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, sind vorzugsweise durch aerobe Fermentation von Kohlehydraten unter Einwirkung von Bakterien der Familie Xanthomonas erhalten. Heteropolysaccharide sind beispielsweise in der US-A-3 020 206, US-A-3 915 800, US-A-3 000 790 und US-A-3 096 293 beschrieben. Unter den Heteropolysacchariden verwendet man vorzugsweise solche, die man als "Xanthangummi" bezeichnet und die man bei der Fermentation von Zuckern unter Einwirkung des Bakteriums Xanthomonas campestris erhält. Xanthangummi ist ein anionisches Heteropolysaccharid, das mit Natrium-, Kalium-, Calcium- oder quaternären Ammoniumkationen neutralisierte Carboxylgruppen enthält. Kommerzielle Produkte liegen im allgemeinen in Form von Pulvern vor, die unter starkem Rühren in Wasser löslich sind. Als nicht beschränkende Beispiele für handelsübliche Produkte kann man nennen: Kelco K8A13 von der Firma Kelco, Rhodopol 23 von der Firma Rhône Poulenc und Actigum CX9YL1 von der Firma Systems Bio-Industries; letzteres ist ein anionisches Makromolekül mit einem mit deren Molekulargewicht von 2,5 Millionen, das mittels eines Kaliumions neutralisiert ist und durch die folgende Summenformel wiedergegeben werden kann $[\text{C}_{67}\text{H}_{99}\text{O}_{56}\text{K}]_n$, was einer Folge von Dekasaccharid-Einheiten entspricht.

Erfindungsgemäß werden den synthetischen oder proteinhaltigen Emulgatoren ein Dreiblockfluorpolymer und ein Polysaccharid zugesetzt, um deren Beständigkeit gegenüber polaren Flüssigkeiten zu verstärken.

Synthetische Brandbekämpfungsemulgatoren enthalten als Basis für den Schaum ein oder mehrere anionische, nichtionische oder amphotere, nichtfluorierte oberflächenaktive Stoffe (Tenside). Im Fall von AFFF-Emulgatoren können diese außerdem ein oder mehrere fluorierte oberflächenaktive Stoffe mit filmbildendem Charakter enthalten, die die Oberflächenspannung stark vermindern können; im allgemeinen verwendet man anionische, kationische oder amphotere Fluortenside.

Brandbekämpfungsemulgatoren auf Proteinbasis enthalten als Grundstoff für den Schaum ein Hydrolysat tierischer Proteine, das durch basischen Angriff von Rückständen von Rinderhörnern, -haar, -hufen und -häoglobulin mit anschließender Neutralisation mittels einer Säure erhalten wird. Wie im Fall von synthetischen Emulgatoren, ermöglicht die Zugabe eines oder mehrerer fluorierte oberflächenaktiver Mittel mit filmbildenden Eigenschaften die Herstellung von filmbildenden Fluorproteinemulgatoren, die als FFFP-Emulgatoren bezeichnet werden. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können gleichermaßen als Additive für als FP-Emulgatoren bezeichnete Fluorprotein-Emulgatoren verwendet werden, die ein Hydrolysat von Proteinen und ein nichtionisches, nichtfilmbildendes Fluortensid enthalten, dessen Aufgabe u. a. darin besteht, die Beständigkeit gegenüber einer Verunreinigung bzw. Kontamination mit Kohlenwasserstoffen zu erhöhen.

Synthetische oder proteinhaltige Brandbekämpfungsemulgatoren können gleichermaßen ein mit Wasser mischbares organisches Lösemittel enthalten, im allgemeinen ein Glykol oder einen Glykolether, insbesondere einen Monoalkylether des Mono- oder Diäthyl(en)-oder-propylen)glykols. Gegebenenfalls können sie verschiedene weitere Additive enthalten, wie z. B. ein gelbildungsverhinderndes Reagenz (z. B. Ethylenglykol oder Propylenglykol), ein weiteres Lösemittel bzw. Co-Lösemittel (z. B. einen niederen C_1 - C_4 -Alkohol), ein korrosionsverhinderndes Mittel, ein Konservierungsmittel und/oder einen pH-Stabilisator.

Ausgehend von den verschiedenen zuvor beschriebenen Emulgatoren, die nur für das Löschen von Kohlenwasserstoffbränden verwendet werden können, ermöglicht die Zugabe einer ausreichenden Menge eines Polysaccharids und eines erfindungsgemäßen Dreiblockfluorpolymers die Herstellung von Mehrzweckemulgatoren (vielseitig verwendbaren Emulgatoren), d. h. Emulgatoren, die sowohl zur Bekämpfung von Kohlenwasserstoffbränden als auch zur Bekämpfung von Bränden polarer Flüssigkeiten verwendet werden können. Bezogen auf das Gesamtgewicht des Emulgators, kann die Menge an Polysaccharid 0,2 bis 5% (vorzugsweise 0,4 bis 3%) und die Menge an Dreiblockfluorpolymer 0,1 bis 5%, (vorzugsweise 0,3 bis 2%) betragen.

Ein synthetischer Emulgator vom 3 x 3-Typ gemäß der vorliegenden Erfindung umfaßt folglich, berechnet in Gewichtsprozent:

- 1 bis 10% (vorzugsweise 2 bis 5%) mindestens eines Kohlenwasserstofftensids,
- 0,5 bis 5% (vorzugsweise 1 bis 3%) mindestens eines Fluortensids,
- 5 bis 30% (vorzugsweise 10 bis 20%) mindestens eines wassermischbaren organischen Lösemittels;

- 0,2 bis 5% (vorzugsweise 0,4 bis 3%) eines Polysaccharids,
- 0,1 bis 5% (vorzugsweise 0,3 bis 2%) eines Dreiblockfluorpolymers und
- Wasser zur Vervollständigung auf 100%.

Zur Herstellung eines synthetischen AFFF-Emulgators verwendet man ein filmbildendes Fluortensid, d. h. ein fluoriertes oberflächenaktives Mittel, dessen wäßrige Lösung mit 1 g/l eine Oberflächenspannung bei 20°C von weniger als 20 mN/m, vorzugsweise von weniger als 17 mN/m, besitzt.

Zur Herstellung eines Emulgators auf Proteinbasis vom 3 × 3-Typ gemäß der vorliegenden Erfindung geht man von einem Hydrolysat von Proteinen aus, dessen Trockenextrakt im allgemeinen 20 bis 50 Gew.-% beträgt und zu dem man hinzugibt:

- 5 bis 30% (vorzugsweise 10 bis 20%) mindestens eines wassermischbaren organischen Lösemittels,
- 0,2 bis 5% (vorzugsweise 0,4 bis 3%) eines Polysaccharids und
- 0,1 bis 5% (vorzugsweise 0,3 bis 2%) eines Dreiblockfluorpolymers.

Zu einer proteinhaltigen Emulsion, wie zuvor beschrieben, kann man hinzugeben:

- bis zu 1% (vorzugsweise bis zu 0,5%) eines fluorierten oberflächenaktiven Mittels, das im allgemeinen nichtionisch ist, um einen Fluorprotein-Emulgator (FP-Emulgator) zu erhalten, oder
- 0,5 bis 5% (vorzugsweise 1 bis 3%) mindestens eines filmbildenden, fluorierten oberflächenaktiven Stoffes, um einen Fluorprotein-Emulgator vom FFFP-Typ zu erhalten.

In den folgenden Beispielen, die die vorliegende Erfindung veranschaulichen sollen, ohne sie jedoch zu beschränken, wird die Wirksamkeit der Brandbekämpfungsemulgatoren durch die folgenden Tests beurteilt und bewertet:

Dichtheit (Undurchlässigkeit) und Beständigkeit des Schaums auf der polaren Flüssigkeit

Man verwendet eine automatische Waage, die mit einer Rechneinheit verbunden ist. In einer Kristallisationschale, die sich auf der Wiegeschale der Waage befindet, schüttet man 50 ml eines polaren Lösemittels (Aceton). Zum anderen verdünnt man den Emulgator mit städtischem Wasser (Leitungswasser) auf 3% und erzeugt mit Hilfe eines elektrischen Mixgerätes über 90 Sekunden einen Schaum. Etwa 18 g des Schaums werden auf das polare Lösemittel aufgebracht. Man justiert die Waage auf den Nullpunkt und notiert den Gewichtsverlust, der durch Verdampfen des polaren Lösemittels eintritt, in Abhängigkeit von der Zeit. Die Ergebnisse werden in Milligramm/Minuten berechnet. Die leistungsstärksten, effizientesten Emulgatoren, die einen dichten, undurchlässigen Schaum in bezug auf die Dämpfe der polaren Flüssigkeit liefern, sind solche, bei denen der Verdampfungsverlust in Milligramm/Minuten am geringsten ist. Die erfindungsgemäßen Emulgatoren zeigen bei diesem Test eine Verdampfungsgeschwindigkeit von weniger als 80 mg/min. Im Verlauf dieses Versuches bestimmt man gleichermaßen die Zeit, in der der Schaum auf der Oberfläche der polaren Flüssigkeit vollkommen verschwunden ist. Je größer diese Zeit, in der der Schaum verschwindet, ist, desto leistungsstärker sind die Emulgatoren. Die erfindungsgemäßen Emulgatoren zeigen eine Abbauphase des Schaums von mehr als 100 Sekunden.

Gleichermaßen führt man Versuche unter härteren Bedingungen hinsichtlich von Bränden polarer Flüssigkeiten durch. In diesem Fall ist das Verfahren identisch, jedoch entzündet man die polare Flüssigkeit und läßt sie 90 Sekunden lang brennen, bevor man Schaum darauf gießt, um das Feuer zu löschen. Die verwendete Menge an polarer Flüssigkeit beträgt 150 ml, und man schüttet hierauf etwa 50 g des Schaums. Die erfindungsgemäßen Emulgatoren zeigen bei diesem Test eine Verdampfungsgeschwindigkeit von weniger als 160 mg/min.

Gleichzeitig bestimmt man die Zeit, in der der Schaum auf der Oberfläche der polaren Flüssigkeit verschwunden ist. Je größer die Zeit dieses Verschwindens ist, desto leistungsstärker sind die Emulgatoren. Die erfindungsgemäßen Emulgatoren zeigen eine Abbauphase des Schaums von mehr als 200 Sekunden.

Volumenzunahme

Die Volumenzunahme (oder auch Ausbreitungsgrad genannt) ist das Verhältnis des ausgehend von einer 3%igen wäßrigen Lösung des Emulgators erzeugte Schaumvolumen zum anfänglichen Volumen der Flüssigkeit. Um die Volumenzunahme zu bestimmen, gibt man in einen 1-Liter-Probekörper 100 ml der 3%igen wäßrigen Lösung des Emulgators, anschließend wird die Lösung 1 Minute lang in einem Rhythmus von 1 Schlag/sec mit Hilfe eines kreisförmigen Kolbens geschlagen, der durchlöchert ist (30 Löcher von 5 mm Durchmesser, die 25% der Oberfläche des Kolbens darstellen) und mit einem Metallschaft in seinem Mittelpunkt fixiert ist.

Ausbreitungstest auf dem Kohlenwasserstoff

Dieser Versuch, der die Bildungsgeschwindigkeit des wäßrigen Films auf der Kohlenwasserstoffoberfläche wiedergibt, wird durchgeführt, in dem man 50 ml eines Kohlenwasserstoffs in eine Petrischale mit einem Durchmesser von 11,5 cm schüttet, deren äußere Oberfläche schwarz angestrichen ist, damit man den Film beobachten kann. Wenn sich die Oberfläche des Kohlenwasserstoffs nicht mehr bewegt, bringt man mit Hilfe einer Mikropipette 0,5 ml einer 3%igen wäßrigen Lösung des Emulgators auf. Die Lösung muß Tropfen für Tropfen, vom Mittelpunkt ausgehend und eine exzentrische Bewegung beschreibend, aufgebracht werden. Der

Zeitmesser wird in dem Moment betätigt, wo der erste Tropfen aufgebracht wird, und angehalten, wenn der Film die gesamte Oberfläche des Kohlenwasserstoffs bedeckt hat. Dann notiert man die hierzu erforderliche Zeit. Wenn innerhalb einer Minute keine Gesamtbedeckung erhalten wird, notiert man den Prozentsatz an bedeckter Oberfläche nach einer Minute.

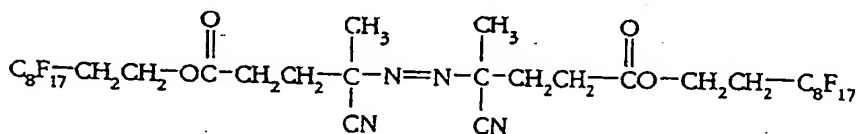
5

Beispiel 1

Herstellung eines fluorierten Azostarters

- 10 In einen 1-Liter-Reaktor, der mit einer Rührvorrichtung, einem Tropftrichter und einem Thermometer ausgestattet ist, gibt man 11,2 g (0,04 mol) 4,4'-Azobiscyanopentansäure, 42,8 g (0,092 mol) 2-(Perfluorooctyl)ethanol und 250 ml Tetrahydrofuran. In den Tropftrichter gibt man 19 g (0,092 mol) Dicyclohexylcarbodiimid, 0,5 g (0,004 mol) Dimethylaminopyridin und 50 ml Tetrahydrofuran. Man stellt die Rührgeschwindigkeit auf 700 U/min ein und kühlt den Inhalt des Reaktors auf 5°C ab; dann gibt man Tropfen für Tropfen über eine Zeitdauer von 15 2 Stunden den Inhalt des Tropftrichters hinzu. Am Ende der Zugabe des Tropftrichterinhaltes beendet man den Abkühlvorgang und läßt das Reaktionsmilieu auf Raumtemperatur zurückkommen (etwa 2 Stunden). Allmählich bildet sich ein Niederschlag, den man durch Filtration isoliert. Dieser Niederschlag, der aus Bicyclohexylharnstoff und einem Teil des folgenden fluorierten Azostarters

20



25

besteht, wird zweimal mit 100 ml Tetrahydrofuran gewaschen; somit erhält man 8 g eines fluorierten Starters. Das Filtrat wird durch Verdampfen bei Raumtemperatur aufkonzentriert, dann gibt man nach und nach Methanol hinzu; dies führt dazu, daß der Rest (25 g) des Fluorstarters auch ausfällt. Insgesamt erhält man 33 g des 30 Fluorazostarters.

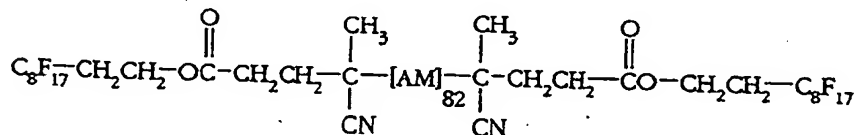
Beispiel 2

Gießpolymerisation

35

- In einen 500 ml-Reaktor, der mit einer Rührvorrichtung, einem Tropftrichter, einem Thermometer und einer Stickstoffzufuhr ausgestattet ist, gibt man 50 ml Acetonitril. Das Ganze setzt man unter einen Stickstoffstrom, anschließend nach 30 Minuten erhitzt man den Inhalt des Reaktors auf 80°C. Zum anderen stellt man eine Lösung A her, die 5,7 g (0,08 mol) Acrylamid, 6,6 g (0,0056 mol) des in Beispiel 1 hergestellten Starters und 150 ml 40 Acetonitril enthält. 50 ml dieser Lösung A bringt man in den Reaktor ein, und den Rest der Lösung gibt man in den Tropftrichter. Nach 10-minütiger Reaktionsdauer bildet sich ein Niederschlag; dann gibt man allmählich den Inhalt des Tropftrichters über 20 Minuten hinzu, und die Reaktion schreitet unter Bildung eines Niederschlags fort. Nach Ablauf von 45 Minuten isoliert man mittels Filtration den Niederschlag. Die Gesamtdauer der 45 Reaktion, von der Zugabe der 50 ml der Lösung A an, beträgt 75 Minuten. Der Niederschlag wird zweimal mit 100 ml Acetonitril gewaschen, dann unter Vakuum getrocknet. Man erhält somit 5,3 g eines Dreiblockfluorpoly-50 mers gemäß der vorliegenden Erfindung, das einen Fluorgehalt von 9,3% aufweist und die folgende Struktur besitzt:

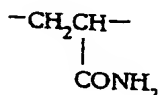
50



55

in der AM die Bedeutung der folgenden zweiwertigen Gruppe hat:

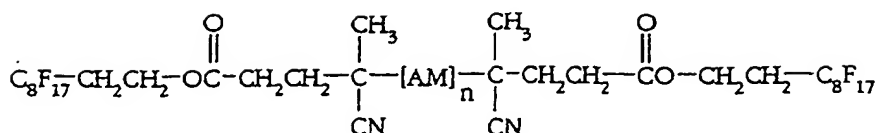
60



65

Beispiele 3 bis 6

Mit der gleichen Vorgehensweise wie in Beispiel 2 stellt man eine Reihe fluorierter Polymere her, deren chemische Struktur der folgenden allgemeinen Formel entspricht:



5

Bezüglich 5,7 g (0,08 mol) Acrylamid hält man die Menge an Acetonitril konstant und verwendet den in Beispiel 1 hergestellten Starter in solchen Mengen, die dem Gehalt an Fluor und der Anzahl an gewünschten Acrylamid-Einheiten entspricht. Die gemäß diesem Verfahren hergestellten Polymere sind in der folgenden Tabelle aufgeführt:

Beispiel	Gewicht des eingesetzten Fluorstarkers in Gramm (g)	Gesamtdauer der Reaktion in Minuten (min)	Fluorgehalt des Polymers in %	Wert für n
3	0,92	65	3,6	237
4	1,90	45	3,1	277
5	2,81	45	6,1	133
6	4,69	100	7,4	107

15

20

25

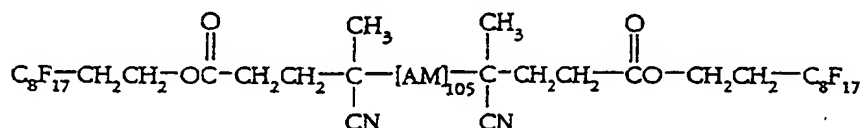
Beispiel 7

Batch-Polymerisation (Chargenpolymerisation)

30

In einen 500-ml-Reaktor, der mit einer Rührvorrichtung, einem Thermometer und einer Stickstoffzufuhr ausgestattet ist, gibt man 200 ml Acetonitril und 5,7 g (0,08 mol) Acrylamid. Man setzt das Ganze unter einen Stickstoffstrom; anschließend, nach 30 Minuten, erhitzt man den Inhalt des Reaktors bis auf 80°C. Schnell gibt man 3,8 g (0,0032 mol) des in Beispiel 1 hergestellten Starters hinzu. Im Verlauf der Reaktion bildet sich allmählich ein Niederschlag. Nach Ablauf von 27 Minuten nach der Zugabe des Starters isoliert man einen Niederschlag, den man zweimal mit 100 ml Acetonitril wäscht und unter Vakuum trocknet. Man erhält einen erfindungsgemäßen Dreiblockfluorpolymer mit einem Fluorgehalt von 7,5% und der folgenden Struktur:

40

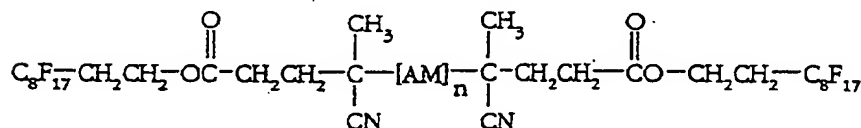


45

Beispiele 8 und 9

Gemäß dem gleichen Verfahren wie in Beispiel 7 stellt man eine Reihe fluorierter Polymere her, deren chemische Struktur der folgenden allgemeinen Formel entspricht:

50



55

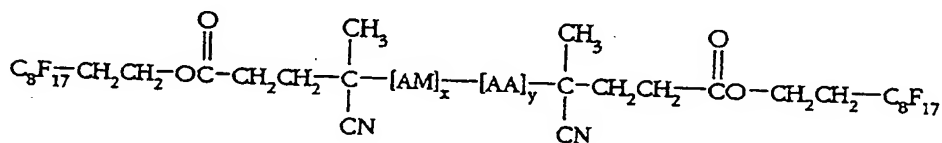
In bezug auf 5,7 g (0,08 mol) Acrylamid hält man die Menge an Acetonitril konstant; man verwendet einen gemäß Beispiel 1 hergestellten Starter in solchen Mengen, die dem Fluorgehalt und der Anzahl an gewünschten Acrylamideinheiten entspricht. Die gemäß diesem Verfahren hergestellten Polymere sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt:

65

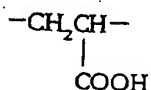
Beispiel	Gewicht des eingesetzten Fluorstarters in Gramm (g)	Gesamtdauer der Reaktion in Minuten (min)	Fluorgehalt des Polymers in %	Wert für n
8	6,37	90	10,5	71
9	7,78	90	12,5	57

Beispiele 10 bis 12

- Man verfährt wie in Beispiel 7, jedoch ersetzt man die 5,7 g Acrylamid durch eine Mischung aus 4,6 g (0,065 mol) Acrylamid und 1,1 g (0,015 mol) Acrylsäure und stellt eine Reihe fluorierter Polymere her, deren chemische Struktur der folgenden allgemeinen Formel entspricht:



in der AM die zuvor genannte Bedeutung hat und AA die folgende zweiwertige Gruppe darstellt:



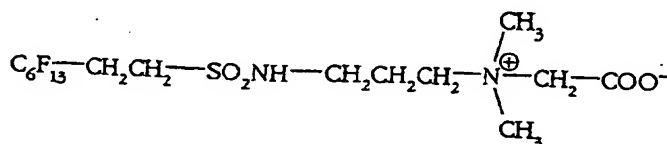
Die Einheiten AM und AA sind statistisch verteilt.

- Bezogen auf 4,6 g (0,065 mol) Acrylamid und 1,1 g (0,015 mol) Acrylsäure, hält man die Menge an Acetonitril konstant und verwendet den gemäß Beispiel 1 hergestellten Starter in solchen Mengen, die dem Fluorgehalt und der Anzahl der gewünschten Acrylamid- und Acrylsäureeinheiten entspricht. Die gemäß diesen Verfahren hergestellten Polymere sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt:

Beispiel	Gewicht des eingesetzten Fluorstarters in Gramm (g)	Gesamtdauer der Reaktion in Minuten (min)	Fluorgehalt des Polymers in %	Wert für x	Wert für y
10	2,82	90	5,2	128	30
11	2,05	36	5,0	134	31
12	1,93	40	4,1	167	38

Beispiel 13

- Zu 50 g einer wäßrigen Lösung mit 1% Polysaccharid, die durch Zugabe des Polysaccharids Actigum CX9YL1 der Firma System Bio-Industries in Form eines Pulvers bei Raumtemperatur in Wasser unter starkem Rühren hergestellt wird, gibt man bei Raumtemperatur unter mäßigem Rühren 29,6 g Wasser, 0,4 g des in Beispiel 3 hergestellten Fluorpolymers, 15 g Butyldiglykol und 5 g einer wäßrig-alkoholischen Lösung mit 27% des fluorierten Betains der folgenden Formel



fluoriertes Surfactant 0,56%

10.8%

12.5%

hinzu.

Man erhält auf diese Weise einen erfindungsgemäßen Emulgator, der mit städtischem Wasser (Leitungswasser) auf 3% verdünnt wird. Die resultierende Lösung, die den zuvor beschriebenen Tests unterzogen wird, weist die folgenden Eigenschaften auf:

Volumenzunahme: 6,0
 Ausbreitung auf Cyclohexan: 36 Sekunden
 Dichtheit (Durchlässigkeit) auf Aceton (Kaltversuch): 73 mg/min
 Zeit, in der der Schaum auf dem Aceton verschwunden ist (Abbau des Schaums, Kalttest): 350 Sekunden
 Dichtheit (Durchlässigkeit) auf Aceton (Test unter Feuer): 159 mg/min
 Abbau des Schaums auf Aceton (Test unter Feuer): 600 Sekunden

Beispiele 14 bis 22

Man geht nach der Methode von Beispiel 13 vor, jedoch ersetzt man 0,4 g des fluorierten Polymers aus Beispiel 3 durch 0,4 g der in den Beispielen 4 bis 12 hergestellten Polymere. Die so hergestellten Polymere werden mit städtischem Wasser (Leitungswasser) auf 3% verdünnt, und die resultierende Lösung weisen die in der folgenden Tabelle aufgeführten Eigenschaften auf:

Beispiel	14	15	16	17	18	19	20	21	22
Fluorpolymer aus Beispiel Nr.	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Volumenzunahme	6,0	6,0	5,0	6,0	6,3	6,3	5,0	6,0	6,0
Ausbreitung auf Cyclohexan in Sekunden	36	33	35	41	30	52	28	39	26
Dichtheit (Durchlässigkeit) auf Aceton (Kalttest) in mg/min	72	63	63	72	54	53	63	69	68
Abbauzeit des Schaums auf Aceton (Kalttest) in Sekunden	>400	>400	>400	>400	>400	>400	>400	370	>400
Durchlässigkeit auf Aceton in mg/min (Test unter Feuer)	140	133	124	140	103	96	137	148	158
Abbauzeit des Schaums auf Aceton in Sekunden (Test unter Feuer)	420	750	>800	690	>800	>800	480	390	450

Beispiel 23

Vergleichsbeispiel

Man geht wie in Beispiel 13 vor, jedoch ersetzt man 0,4 g des fluorierten Polymers durch ein Gewichtsäquivalent Wasser. Man erhält einen nichterfindungsgemäßen Brandbekämpfungsemulgator, der die folgenden Eigenschaften aufweist:

Volumenzunahme: 6,0
 Ausbreitung auf Cyclohexan: 30 Sekunden
 Dichtheit (Durchlässigkeit) auf Aceton (Kaltversuch): 129 mg/min
 Zeit, in der der Schaum auf dem Aceton verschwunden ist (Abbau des Schaums, Kalttest): 40 Sekunden
 Dichtheit (Durchlässigkeit) auf Aceton (Test unter Feuer): 174 mg/min
 Abbau des Schaums auf Aceton (Test unter Feuer): 90 Sekunden

Im Gegensatz zu den Emulgatoren der Beispiele 13 bis 23, die eine erfindungsgemäße Zusammensetzung enthalten, zeigt der nichterfindungsgemäße Emulgator, der kein Polysaccharid enthält, in bezug auf das polare Lösungsmittel schlechte Eigenschaften, insbesondere eine nur kleine Abbauzeit des Schaums auf Aceton sowohl im Kalten als auch unter Feuerbedingungen.

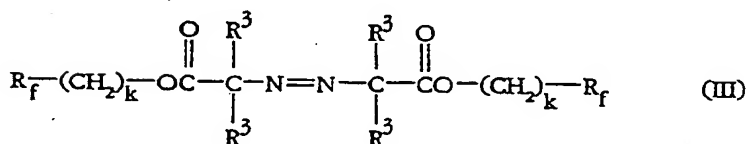
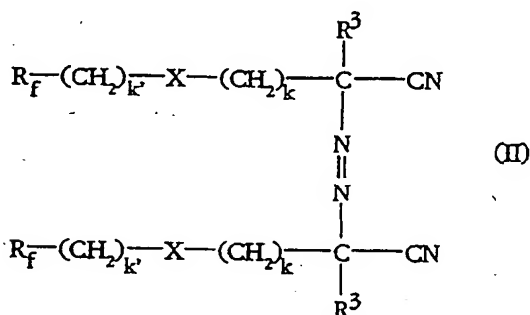
Beispiel 24

Man verfährt wie in Beispiel 13 mit 0,4 g des Fluorpolymers aus Beispiel 2 und erhält einen Brandbekämpfungsemulgator, von dem eine 3%ige Lösung in städtischem Wasser (Leitungswasser) die folgenden Eigenschaften aufweist:

Volumenzunahme:	6,1
Dichtheit (Durchlässigkeit) auf Aceton (Kaltversuch):	52 mg/min
Zeit, in der der Schaum auf dem Aceton verschwunden ist (Abbau des Schaums, Kalttest):	> 400 Sekunden
Dichtheit (Durchlässigkeit) auf Aceton (Test unter Feuer):	97 mg/min
Abbau des Schaums auf Aceton (Test unter Feuer):	> 800 Sekunden

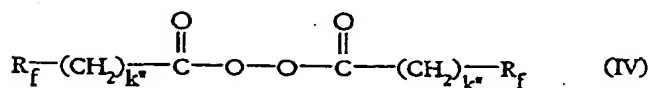
Patentansprüche

1. Brandbekämpfungswirksamer Mehrzweckemulgator, enthaltend ein Polysaccharid, dadurch gekennzeichnet, daß er außerdem ein hydrophiles Dreiblockfluorpolymer enthält, das aus einem linearen zentralen Teil mit 5 bis 1000 Einheiten mindestens eines polymerisierten hydrophilen Monomers und zwei identischen Enden besteht, die hydrophob und oleophob sind und jeweils einen endständigen Perfluoralkylrest umfassen.
2. Emulgator nach Anspruch 1, wobei das fluoriierte Dreiblockpolymer hergestellt ist mittels radikalischer Polymerisation mindestens eines hydrophilen Monomers, wobei die Reaktion mit einem Starter initiiert wird, der zwei Perfluoralkylreste enthält.
3. Emulgator nach Anspruch 2, wobei der Starter eine Verbindung der allgemeinen Formel (II) oder (III)



ist, in denen:

- R_f ein linearer oder verzweigter Perfluoralkylrest mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 6 Kohlenstoffatomen, ist;
 - R^3 eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen darstellt;
 - X eine direkte Bindung oder eine Gruppe $-\text{O}-\text{CO}-$, $-\text{CO}-\text{O}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})-$ oder $-\text{O}-\text{CO}-\text{NH}-$ darstellt
 - k eine ganze Zahl von 1 bis 10, vorzugsweise von 2 bis 6, ist; und
 - k' eine ganze Zahl von 0 bis 10, vorzugsweise von 2 bis 6, ist, wobei k' nur gleich 0 sein kann, wenn X eine Gruppe $-\text{CO}-\text{O}-$ oder $-\text{CO}-$ ist.
4. Emulgator nach Anspruch 3, wobei $k = k' = 2$ ist und X die Gruppe $-\text{O}-\text{CO}-$ darstellt.
 5. Emulgator nach Anspruch 2, wobei der Starter ein Perester der allgemeinen Formel (IV)



ist, in der:

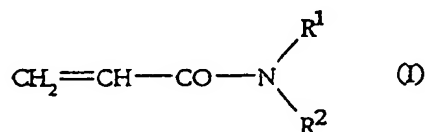
- k'' eine Zahl von 0 bis 10, vorzugsweise von 0 bis 6, ist; und
- R_f dieselbe Bedeutung wie in Anspruch 3 hat.

6. Emulgator nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei der zentrale Block des Fluorpolymers 10 bis 500 Einheiten, vorzugsweise 20 bis 150 Einheiten, des oder der hydrophilen Monomere umfaßt.

7. Emulgator nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei man das oder die hydrophilen Monomere auswählt aus:

a) Acrylamid und seinen Derivaten der allgemeinen Formel (I)

5



10

in der:

R¹ und R², identisch oder verschieden, jeweils ein Wasserstoffatom oder einen Alkyl- oder Hydroxylrest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen darstellen; 15

b) Acrylsäure und ihren Alkalimetall- oder quaternären Ammoniumionsalzen;

c) Vinylacetat, wobei sich der Reaktion eine Hydrolyse anschließt, um den hydrophoben Polyvinylacetatblock zu einem hydrophilen Polyvinylalkoholblock umzusetzen.

8. Emulgator nach Anspruch 7, wobei das hydrophile Monomer Acrylamid, Acrylsäure oder eine Mischung dieser beiden Verbindungen ist. 20

9. Emulgator nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei das Polysaccharid ein Xanthangummi mit anionischem Charakter und einem mittleren Molekulargewicht von mehr oder gleich 500.000 ist, dessen Carbonsäurefunktionen durch die Kationen Na⁺, K⁺ oder Ca²⁺ neutralisiert sind.

10. Emulgator nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß er 0,2 bis 5 Gew.-% Polysaccharid und 0,1 bis 5 Gew.-% Dreiblockfluorpolymer enthält, wobei der Rest aus Bestandteilen besteht, wie sie für einen synthetischen Emulgator, vorzugsweise einen synthetischen AFFF-Emulgator, oder für einen proteinhaltigen Emulgator, vorzugsweise einem Fluorproteinemulgator, gebräuchlich sind. 25

11. Emulgator nach einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei der Gehalt an Polysaccharid zwischen 0,4 und 3% liegt und der Gehalt an fluoriertem Dreiblockpolymer zwischen 0,3 und 2% liegt. 30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -